

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 933 445 A1

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
04.08.1999 Patentblatt 1999/31

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C23C 16/44, C23C 10/06,  
C23C 16/40

(21) Anmeldenummer: 99100905.1

(22) Anmeldetag: 20.01.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder:  
MTU MOTOREN- UND TURBINEN-UNION  
MÜNCHEN GMBH  
80976 München (DE)

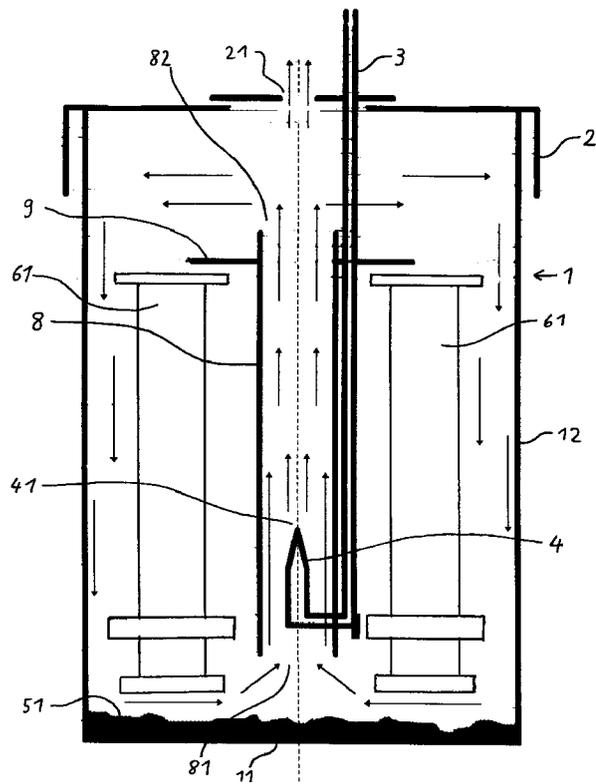
(30) Priorität: 30.01.1998 DE 19803740

(72) Erfinder: Walter, Heinrich  
86316 Friedberg (DE)

**(54) Verfahren und Vorrichtung zur Gasphasenbeschichtung von Werkstücken**

(57) Bei einem Gasphasenbeschichtungsverfahren zur Beschichtung von Turbinenschaufeln oder Gehäuse-  
seteilen, werden ein oder mehrere zu beschichtende  
Werkstücke (61) in einem Behälter (1) angeordnet, der  
geheizt wird. Über ein Treibgasrohr 3 wird dem Behälter  
(1) Treibgas zugeführt. Ein Spenderstoff (51) ist zusam-  
men mit einem Aktivator am Boden (11) des Behälters  
(1) angeordnet und bildet ein Beschichtungsgas, das  
durch Mittel (4) zur Umwälzung, beispielsweise eine  
Venturidüse, aus der das Treibgas austritt, im Innen-  
raum des Behälters (1) pulsartig umgewälzt wird.

Fig. 2



EP 0 933 445 A1

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Gasphasenbeschichtungsverfahren, bei dem ein oder mehrere zu beschichtende Werkstücke in einem Behälter angeordnet werden, wobei der Behälter geheizt wird und ein Spenderstoff ein Beschichtungsgas bildet, das mit dem Werkstück in Kontakt gerät, sowie eine Vorrichtung zur Gasphasenbeschichtung von Werkstücken.

[0002] Bei bekannten Vorrichtungen und Verfahren zur Gasphasenbeschichtung von Werkstücken, beispielsweise Turbinenschaufeln, werden diese beispielsweise im oberen Bereich eines Behälters angeordnet. Im unteren Bereich weist der Behälter eine Trägergaszuleitung und ein Tragegitter zur Aufnahme eines Spendermetallgranulats und eines Aktivatorpulvers auf. Der Behälter wird eine bestimmte Zeit unter Argon oder  $H_2$  geglüht und im Behälter bildet sich in der Nähe des Spendermetallgranulats ein Spendermetallgas aus.

[0003] Dabei tritt das Problem auf, daß die sich bildenden schweren Spendermetallgase vom Spendermetallgranulat zu den zu beschichtenden Bauteilen aufsteigen müssen, wobei entsprechend der barometrischen Höhenformel eine Verdünnung der Spendermetallgase in vertikaler Richtung auftritt, die zu unterschiedlichen Schichtdicken auf den Bauteilen in Abhängigkeit von ihrer geodätischen Höhe bezüglich des Spendermetalls führen. Insbesondere bei Behältern mit großen Nutzräumen entsteht ein großer Schichtgradient von unten nach oben in barometrischer Abhängigkeit aufgrund der Schwere des Beschichtungsgases. Dabei ist es unwesentlich, ob das Spendermetall am Boden des Behälters und/oder unterhalb des Deckels des Behälters bzw. Reaktors verteilt ist, oder ob ein schmelzflüssiges Spendermetall verwendet wird. Darüber hinaus tritt bei der Beschichtung von Innenflächen hohler Bauteile das Problem auf, daß die Beschichtungsdicke abnimmt, je weiter die zu beschichtende Fläche im Inneren des Bauteils liegt.

[0004] Mit einer in den Reaktor geführten Gasspülleitung wurde versucht, die Gasqualität zu steuern und bis zu einem gewissen Grad zu verbessern. Jedoch funktioniert diese Anordnung mit hinreichend geringem Schichtgradienten nur bei Nutzräumen mit geringer Höhe. Insbesondere bei Nutzraumhöhen von ca. 120 mm und mehr entsteht ein nachteilhafter Schichtgradient, d.h. das beschichtete Bauteil hat unterschiedliche Beschichtungsdicken in Abhängigkeit von der jeweiligen Höhe im Reaktor während der Beschichtung.

[0005] WO 92/08821 zeigt eine Vorrichtung zum Gasdiffusionsbeschichten von hohlen Werkstücken mit einem Behälter, der eine Gaszuleitung und eine Gasableitung aufweist, wobei die Gasableitung den zu beschichtenden Innenflächen des Werkstücks nachgeschaltet ist. Bei diesem Verfahren werden die Werkstücke in geodätisch geringer Höhe bezüglich des Spendermetalls gehalten, wobei das Spendermetall in Form eines Spendermetallkörpers vorliegt, der unter

Einhaltung eines Spaltes die zu beschichtenden Außenflächen des Werkstücks vollständig umhüllt. Ein von oben in den Behälter geführtes Trägergas wird an einer Spendermetallkörperanordnung vorbeigeführt, die oberhalb des zu beschichtenden Bauteils und um das Bauteil herum angeordnet ist. Anschließend wird das Beschichtungsgas durch das Innere des Bauteils geführt und an der Unterseite des Behälters abgeleitet. Um eine hohe Spendermetallkonzentration im Bereich des Bauteils zu gewährleisten, ist die Gasableitung als Überlauf bzw. Syphon geformt, so daß sich im Bereich des Bauteils ein Spendermetallgassumpf ausbildet. Jedoch erfordert diese bekannte Vorrichtung eine aufwendige Anordnung und Ausgestaltung des Spendermetallkörpers, der darüber hinaus exakt zum Bauteil ausgerichtet und an dessen Form angepaßt sein muß. Eine Beschichtung verschiedenartiger Bauteile mit unterschiedlichen Geometrien erfordert jeweils unterschiedliche Spendermetallkörper, was aufwendig und kostenintensiv ist und zu einer geringen Flexibilität führt. Darüber hinaus ist auch bei einer Syphonanordnung eine barometrische Abhängigkeit der Spendermetallgaskonzentration vorhanden.

[0006] Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die o.g. Probleme zu überwinden und ein Gasphasenbeschichtungsverfahren und eine Vorrichtung zur Gasphasenbeschichtung zu schaffen, mit dem bzw. mit der bei geringem Aufwand und hoher Flexibilität eine gleichmäßigere Beschichtung von Außen- und Innenflächen des Bauteils im gesamten Nutzraum des Reaktors erzielt werden kann.

[0007] Diese Aufgabe wird durch das Gasphasenbeschichtungsverfahren gemäß den Patentansprüchen 1 und 20 und durch die Vorrichtung zur Gasphasenbeschichtung gemäß dem unabhängigen Patentanspruch 14 gelöst. Weitere vorteilhafte Merkmale, Aspekte und Details der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen, der Beschreibung und den Zeichnungen.

[0008] Bei dem erfindungsgemäßen Gasphasenbeschichtungsverfahren werden ein oder mehrere zu beschichtende Werkstücke, ein Spenderstoff und vorzugsweise ein Aktivator in einem Behälter angeordnet und der Behälter wird geheizt, wobei der Spenderstoff ein Beschichtungsgas bildet, das mit dem Werkstück in Kontakt gerät, und wobei das Beschichtungsgas während des Beschichtungsvorgangs zumindest zeitweise im Behälter umgewälzt wird. Durch die Umwälzung wird eine gleichmäßige Beschichtungsgaskonzentration im Behälter erreicht, so daß die Ausbildung eines Schichtgradienten vermieden wird.

[0009] Vorteilhafterweise wird ein Treibgas, das insbesondere ein inertes Treibgas, wie z.B. Ar, He, Kr, Ne sein kann, durch eine im Behälter angeordnete Venturidüse in den Behälter geleitet. Dadurch wird auf besonders rationelle und kostengünstige Weise eine Umwälzung des Beschichtungsgases erreicht, wobei die Verdünnung des Beschichtungsgases gering gehalten wird. Durch die Vermeidung beweglicher Bauteile

kann eine Umwälzung auch bei sehr hohen Temperaturen erfolgen. Das Beschichtungsgas kann aber auch mechanisch umgewälzt werden, vorzugsweise durch eine rotierende Scheibe und/oder einen Propeller. Die Verwendung einer rotierenden Scheibe bei der mechanischen Umwälzung des Beschichtungsgases führt zu einem verringerten Verschleiß auch bei hohen Temperaturen. Es ist auch  $H_2$  als Treibgas möglich, z. B. um die Bildung von HF oder HCl beim Beschichtungsprozeß zu bewirken.

**[0010]** Das Beschichtungsgas wird bevorzugt durch eine oder mehrere, vorzugsweise oberhalb und/oder unterhalb der zu beschichtenden Werkstücke angeordneten Verteilerblende im Behälter geführt bzw. verteilt. Dies ist besonders vorteilhaft zur gleichmäßigen Beschichtung von Werkstücken, die vorzugsweise in verschiedenen vertikalen Ebenen des Behälters angeordnet sind.

**[0011]** Vorteilhafterweise wird im Behälter befindliches Treibgas im oberen Bereich des Behälters durch Gravitation vom Beschichtungsgas getrennt und nach oben aus dem Behälter abgeführt, während das schwerere Beschichtungsgas im Behälter verbleibt. Dadurch wird eine hohe Beschichtungsgaskonzentration bei der Umwälzung erreicht.

**[0012]** Bevorzugt ist die Venturidüse im unteren Bereich des Behälters so angeordnet, daß das Beschichtungsgas und/oder das Treibgas vertikal zirkuliert.

**[0013]** Das Beschichtungsverfahren wird bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von ca.  $1000^\circ C$  bis  $1300^\circ C$ , insbesondere bevorzugt bei ca.  $1220^\circ C$ , durchgeführt. Der Spenderstoff kann eine metallische Schmelze oder ein metallisches Granulat wie z. B. ein Chromgranulat sein, wobei vorzugsweise ein Aktivatorstoff hinzugefügt wird, der insbesondere ein pulverförmiges Halogen, insbesondere  $NH_4Cl$  sein kann.

**[0014]** Vorteilhafterweise erfolgt die Umwälzung in einem gepulsten Betrieb, wobei in bestimmten zeitlichen Abständen wiederholt eine Umwälzung durchgeführt wird.

**[0015]** Es können auch keramische Schichten auf das Werkstück aufgebracht werden, wobei als Spenderstoff vorzugsweise  $Zr(tmhd)_4$  und/oder  $Y(tmhg)_4$  verwendet wird. Dabei kann das Beschichtungsverfahren auch bei niedrigen Prozeßtemperaturen ablaufen.

**[0016]** Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Gasphasenbeschichtung von Werkstücken umfaßt einen Behälter zur Aufnahme mindestens eines zu beschichtenden Werkstücks, eine Einrichtung zur Bereitstellung eines Spenderstoffs im Behälter, der beim Beschichten ein Beschichtungsgas bildet; eine Heizvorrichtung zum Heizen des Behälters; und Mittel zur Umwälzung des Beschichtungsgases im Behälter, so daß beim Beschichten das Beschichtungsgas im Behälter zirkuliert.

**[0017]** Dabei kann zur Umwälzung eine Venturidüse an einem Ende eines von außen zugeführten Gas- bzw.

Treibgasrohres angeordnet sein, und bevorzugt ist eine Verteilerblende z. B. im oberen Bereich des Behälters parallel zur oberen Begrenzung des Behälters angeordnet. Zur Umwälzung des Beschichtungsgases kann die Vorrichtung einen Propeller und/oder eine rotierbare Scheibe umfassen und vorteilhafterweise ist eine Werkstückhalterung mit mehreren Ebenen zur Aufnahme mehrerer zu beschichtender Werkstücke in unterschiedlichen Niveaus des Behälters vorgesehen. Bevorzugt sind die Mittel zur Umwälzung des Beschichtungsgases und/oder die Verteilerblende derart angeordnet, daß das Beschichtungsgas in einem zentralen Bereich des Behälters nach oben und in einem Randbereich des Behälters entlang dem zu beschichtenden Bauteil nach unten geführt wird, während es im Behälter zirkuliert.

**[0018]** Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Gasphasenverdichtungsverfahren angegeben, bei dem ein oder mehrere zu beschichtende Werkstücke in einem Behälter angeordnet werden, der Behälter geheizt wird und ein Spenderstoff ein Beschichtungsgas bildet, das mit dem Werkstück in Kontakt gerät, mit den Schritten:

- Verdampfen von Zr aus  $Zr(tmhdg)_4$  und/oder Y aus  $Y(tmhg)_4$  zur Bildung des Beschichtungsgases; und
- Leiten des Beschichtungsgases an die zu beschichtenden Werkstücke, wobei das Beschichtungsgas zumindest zeitweise im Behälter umgewälzt wird.

**[0019]** Das erfindungsgemäße Gasphasenbeschichtungsverfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Gasphasenbeschichtung werden nachfolgend anhand der Zeichnungen beispielhaft beschrieben, wobei in

Fig. 1 eine Beschichtungsvorrichtung gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung,

Fig. 2 eine Beschichtungsvorrichtung gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung,

Fig. 3 eine Beschichtungsvorrichtung gemäß einer noch weiteren Ausführungsform der Erfindung,

Fig. 4 eine Beschichtungsvorrichtung zum Alitieren mit einer Aluminiumschmelze als Spender,

Fig. 5 eine Beschichtungsvorrichtung mit einer rotierenden Scheibe, und

Fig. 6 eine Beschichtungsvorrichtung zum Chromieren von Gehäuseteilen mit Gasumwälzung

schematisch dargestellt ist.

[0020] Fig. 1 zeigt eine Vorrichtung zum Beschichten von Werkstücken, die eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist. Die Beschichtungsvorrichtung weist einen Behälter 1 auf, der durch einen lose aufliegenden Deckel 2 von oben verschlossen ist. Ein Treibgasrohr 3 ist von oben durch den Deckel 2 in den Innenraum des Behälters 1 geführt und mündet im unteren Bereich des Behälters knapp oberhalb des Behälterbodens 11. Dabei verläuft das Treibgasrohr 3 im Randbereich des Behälters 1 senkrecht von oben nach unten, parallel zu einer Seitenwand 12 des Behälters 1. Am Ende des Treibgasrohres 3 ist eine Venturidüse 4 angeordnet, deren Düsenöffnung 41 von der Seitenwand 12 weg weist, so daß durch die Düsenöffnung 41 ausströmendes Gas parallel zum Behälterboden 11 strömt, wie durch die Pfeile gezeigt. Auf dem Boden des Behälters liegt ein Chromgranulat 51, das mit pulverförmigem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  vermischt ist, das als Aktivator dient. Der Behälterboden 11 ist mit dem Chromgranulat 51 und dem Aktivator bedeckt und darüber ist die Venturidüse 4 in der Nähe der Seitenwand 12 des Behälters 1 so angeordnet, daß durch die Venturidüse 4 ausströmendes Treibgas das Chromgranulat 51 und den Aktivator überstreicht.

[0021] In einem zentralen Bereich des Behälters 1 ist eine Haltevorrichtung 6 zum Halten bzw. Tragen mehrerer zu beschichtender Werkstücke 61, im vorliegenden Fall Turbinenschaufeln, angeordnet.

[0022] Beim Beschichten werden die Werkstücke in verschiedenen Ebenen bzw. Niveaus im Behälter 1 gehalten, wobei annähernd der gesamte Innenraum des Behälters 1 ausgenutzt wird. Dabei sind die Werkstücke bzw. Turbinenschaufeln 61 parallel zueinander in horizontaler Ausrichtung in der Haltevorrichtung 6 gelagert. Die Haltevorrichtung 6 ist in Form eines Gerüsts ausgebildet, so daß sie an ihren Seiten offen ist (in der Figur nicht dargestellt), um einen möglichst freien Zugang des Beschichtungsgases zu den Schaufeloberflächen zu gewährleisten. Am unteren und am oberen Ende der Haltevorrichtung 6 befindet sich jeweils ein Leitblech 7a, 7b, das als ebene Platte bzw. Scheibe ausgebildet ist und parallel zum Behälterboden 11 bzw. zum Behälterdeckel 2 in horizontaler Ausrichtung angeordnet ist. In den Leitblechen 7a, 7b sind in der Figur nicht dargestellte Löcher angeordnet, so daß Beschichtungsgas durch die Leitbleche 7a, 7b in vertikaler Richtung hindurchströmen kann. Die Leitbleche 7a, 7b dienen als Verteilerblenden, um den Gasstrom im oberen und im unteren Bereich des Behälters 1 parallel zum Behälterboden 11 bzw. Behälterdeckel 2, d. h. in horizontaler Richtung, zu leiten und gleichmäßig über das auf dem Behälterboden 11 liegende Chromgranulat 51 und den Aktivator zu verteilen. In der Mitte des Behälterdeckels 2 befindet sich eine Abgasöffnung 21 zur Ableitung des Treibgases.

[0023] Das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren wird nachfolgend anhand des Chromierens von Tur-

binenschaufeln als Werkstücke 61 beschrieben. Nachdem die Werkstücke 61 wie oben ausgeführt in der Haltevorrichtung 6 innerhalb des Behälters 1 angeordnet wurden, wird Argon als Treibgas durch das Treibgasrohr 3 in den Behälter 1 eingeleitet, wie durch Pfeil A gekennzeichnet, wobei der Behälter 1 in einer nicht dargestellten Ofenretorte bzw. Heizvorrichtung steht und auf eine Temperatur von ca.  $1100^\circ\text{C}$  aufgeheizt wird. Das Argon durchströmt das Treibgasrohr 3 und die an seinem Ende angeordnete Venturidüse 4. Beim Durchlaufen des Treibgasrohres 3 wird das Argon aufgeheizt und erfährt eine thermisch bedingte Expansion bzw. Druckerhöhung im Endbereich des Treibgasrohres 3. Nach dem Austritt aus der Düsenöffnung 41 strömt das Argon in horizontaler Richtung parallel zur Oberfläche des Chromgranulats 51 und des Aktivators zwischen dem Behälterboden 11 und dem unteren Leitblech 7a. Über dem Chromgranulat 51 entsteht gasförmiges Chromchlorid als Beschichtungsgas. Das Beschichtungsgas wird zusammen mit dem Treibgas an der der Venturidüse 4 gegenüberliegenden Seitenwand 13 des Behälters 1 parallel zu dieser vertikal nach oben geleitet und im oberen Bereich des Behälters 1 zwischen dem oberen Leitblech 7b und dem Behälterdeckel 2 horizontal auf die gegenüberliegende Seite zur Seitenwand 12 geleitet. Da das Beschichtungsgas schwerer ist als das Treibgas, erfolgt im oberen Bereich des Behälters 1 eine Trennung bzw. Separierung des Treibgases vom Beschichtungsgas, so daß das leichtere Treibgas aus der Abgasöffnung 21 nach oben entweichen kann. Das schwerere Chromchlorid strömt durch die im Leitblech 7b befindlichen Löcher und im Bereich des Treibgasrohres 3 entlang der Seitenwand 12 nach unten, so daß es mit den Oberflächen der Turbinenschaufeln in Kontakt gerät. Dabei diffundiert das Chrom in die Werkstück- bzw. Schaufeloberflächen ein, wobei durch die Umwälzung auch im Innenraum der Schaufeln befindliche Hohlräume gleichmäßig mit dem Beschichtungsgas in Kontakt geraten. Nachdem das Chromchloridgas die Schaufelanordnung von oben nach unten passiert hat wird es erneut über das Chromgranulat 51 und den Aktivator geleitet und nimmt wiederholt an dem Gaskreislauf im Behälter 1 teil. Dabei wird erneut Argon durch das Treibgasrohr 3 dem Behälterinnenraum zugeführt und die Umwälzung bzw. der Kreislauf des Beschichtungsgases wird durch die Anordnung der Venturidüse 4 bzw. durch das Treibgas angetrieben. Die Strömungsrichtung des im Behälter 1 zirkulierenden Gasstromes ist durch die Pfeile gekennzeichnet. In der vorliegenden Ausführungsform hat der Reaktorbehälter 1 einen Durchmesser von 500 mm und eine Höhe von 810 mm.

[0024] Bei dem Verfahren kann durch das Treibgasrohr 3 zusätzlich  $\text{HCl}$  zugegeben werden, wodurch der Beschichtungsprozeß auch über einen sehr langen Zeitraum stabil gehalten wird, da ein Verlustausgleich für evtl. dem Kreislauf entnommenes  $\text{Cl}$  stattfindet. In diesem Fall ist das Treibgasrohr 3 aus Keramik gefertigt, um nicht durch das  $\text{HCl}$  beschädigt zu werden.

**[0025]** In einem weiteren Ausführungsbeispiel, das hier nicht dargestellt ist, wird das durch die Abgasöffnung 21 entweichende Treibgas außerhalb des Behälters umgepumpt und dem Behälter über das Treibgasrohr 3 wieder zugeführt.

**[0026]** Das Verfahren wird bevorzugt so durchgeführt, daß in bestimmten Zeitabständen, vorzugsweise alle 10 Minuten, während einer Dauer von ca. 10 sek. Treibgas eingepumpt wird, wobei im vorliegenden Fall die Umwälzung während der Treibgaszufuhr mit einem Treibgasdurchsatz von ca. 800 - 1000 l pro Stunde durchgeführt wird. Durch die pulsartige Treibgaszufuhr wird die Verdünnung des Beschichtungsgases gering gehalten und es werden vorteilhafte Strömungsbedingungen zur Diffusionsbeschichtung bei einer gleichmäßigen Verteilung des Beschichtungsgases im gesamten Innenraum des Behälters 1 erreicht. Durch die Strömung an der Venturidüse 4 wird das Treibgas umgewälzt, ohne daß mechanisch bewegliche Bauteile verwendet werden. Dies ist insbesondere bei sehr hohen Temperaturen vorteilhaft, da keine Beschädigungen von Lagern bzw. Dreh- und Schiebedurchführungen durch Retorte und Reaktor bzw. Behälter 1, z. B. aufgrund der Wärmeausdehnung, auftreten kann. Auch sind keine teuren Antriebs- und Steuerungsvorrichtungen notwendig, die zudem anfällig gegenüber Störungen sind. Durch das Leiten des Beschichtungsgases mittels der Venturidüse 4 über das obere Leitblech 7b kann eine gleichmäßigere Beschichtung in kürzerer Zeit erfolgen, da das Argon durch die Abgasöffnung entweicht und das schwerere Beschichtungsgas von oben an den zu beschichtenden Bauteilen vorbei wieder nach unten fällt.

**[0027]** Fig. 2 zeigt eine weitere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Beschichtungsvorrichtung, die zum Chromieren von Turbinenschaufeln verwendet wird. In den Figuren sind gleiche oder ähnliche Bauteile mit denselben Bezugszahlen versehen. Dabei ist die am Ende des Treibgasrohres 3 angeordnete Venturidüse 4 so ausgerichtet, daß ihre Düsenöffnung 41 nach oben in Richtung der Abgasöffnung 21 weist. Die Venturidüse 4 befindet sich in der Mitte zwischen den Seitenwänden 12 des zylindrischen Behälters 1 und ist im unteren Bereich des Behälters 1 angeordnet. In der Mitte des Behälters 1 befindet sich ein rohrförmiger Kanal 8, mit einer unteren Öffnung 81 und einer oberen Öffnung 82, der sich in vertikaler Richtung vom unteren Bereich des Behälters 1 nach oben hin erstreckt, wobei sein Durchmesser ca. 1/5 bis 1/6 des Behälterdurchmessers ist. Die Venturidüse 4 befindet sich innerhalb des Kanals 8 in seinem unteren Bereich, wobei die Düsenöffnung 41 in Längsrichtung des Kanals zu seinem oberen Ende hin weist. An der Außenseite der Kanalwandung im oberen Bereich des Kanals ist eine ringförmige, flache Verteilblende 9 angeordnet, die horizontal ausgerichtet ist und sich zum Teil über die vertikal im Behälter 1 angeordneten Turbinenschaufeln 61 erstreckt. Der Behälter 1 hat einen Durchmesser von

500 mm und eine Höhe von 810 mm und an seinem Boden 11 befindet sich das Chromgranulat 51 mit dem Aktivator. Mehrere Turbinenschaufeln 61 sind parallel zueinander ausgerichtet und um die Mittelachse A des Behälters 1 bzw. den dort befindlichen Kanal 8 herum angeordnet.

**[0028]** Beim Umwälzen wird Argon durch das Treibgasrohr 3 in den Behälter 1 geführt und entweicht durch die Düsenöffnung 41 der Venturidüse 4 innerhalb des Kanals 8 nach oben, so daß es in den Kanal 8 vertikal nach oben strömt. Durch die Wirkung der Venturidüse 4 wird an der unteren Öffnung 81 des Kanals 8 Beschichtungsgas in den Kanal 8 eingesaugt und zusammen mit dem Treibgas im Kanal 8 zur oberen Kanalöffnung 82 geleitet. Im oberen Bereich des Behälters 1 trennt sich das leichtere Treibgas vom schwereren Beschichtungsgas und entweicht über die Abgasöffnung 21. Das schwerere Beschichtungsgas wird zwischen dem Reaktordeckel 2 und der Verteilerblende 9 radial nach außen zur Wandung 12 des Behälters 1 geführt und fällt in den zwischen der Wandung des Kanals 8 und der Seitenwand 12 gelegenen Bereichen des Behälters 1 nach unten, wobei es die Turbinenschaufeln 61 umströmt. In der Nähe des Bodens 11 des Behälters 1 trifft das Gas wiederum auf das Chromgranulat 51, dessen Oberfläche es in horizontaler Richtung radial nach innen überstreicht, um dann erneut in den Kanal 8 an seiner unteren Öffnung 81 einzutreten. Das Chromieren der Turbinenschaufeln wird auf diese Weise bei ca. 1220°C durchgeführt. Durch die senkrechte Anordnung der Turbinenschaufeln und die senkrechte bzw. vertikale Gaszirkulation können insbesondere hohle Räume im inneren der Turbinenschaufeln 61, die sich in deren Längsrichtung erstrecken, gleichmäßig und mit konstanter Schichtdicke beschichtet werden.

**[0029]** Fig. 3 zeigt schematisch eine noch weitere bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Beschichtungsvorrichtung, die in diesem Fall zum Alitieren von Laufschaufeln verwendet wird. Dazu befindet sich ein CA50-Granulat 53 zusammen mit einem Aktivator auf dem Behälterboden 11 auf der Innenseite des Behälters 1. Im oberen Bereich des Behälters 1, knapp unterhalb des Behälterdeckels 2, ist ebenfalls CA50-Granulat 53 in korbartigen Spenderstoffbehältern 56 angeordnet. Das Treibgasrohr 3, die Venturidüse 4, und der Kanal 8 mit der Verteilerblende 9 sind wie in der in Fig. 2 beschriebenen Ausführungsform angeordnet. In dem Ringraum zwischen der Wandung des Kanals 8 und der Seitenwand 12 des zylinderförmigen Behälters 1 sind eine Vielzahl von Turbinenschaufeln 61 übereinander in verschiedenen Höhen bzw. Niveaus des Behälters 1 horizontal angeordnet. Die Schaufelanordnung wird durch einen Chargierahmen 62 im Behälter 1 gehalten.

**[0030]** Beim Beschichten strömt das Beschichtungsgas von dem Granulat 53 im oberen Bereich des Behälters nach unten, wobei es an den Turbinenschaufeln 61 vorbei-strömt. Wie bei der in Fig. 2 gezeigten Ausfüh-

rungsform wird zum Umwälzen des Beschichtungsgases Treibgas in Form von Argon durch das Treibgasrohr 3 und die Venturidüse 4 geleitet, und durchströmt den Innenraum des Kanals 8 nach oben, wobei es jedoch im oberen Bereich des Behälters 1 auf das dort befindliche Spendergranulat 53 trifft. Auch hier tritt eine Separierung des leichten Treibgases vom schweren Beschichtungsgas auf, wobei das Treibgas durch die Abgasöffnung 21 nach oben entweicht, während das schwerere Beschichtungsgas entlang den Turbinenschaufeln 61 nach unten fällt, wo es erneut auf das auf dem Behälterboden 11 liegende CA50-Granulat 53 und den Aktivator trifft. Anschließend strömt das Beschichtungsgas radial nach innen und tritt erneut in die unten gelegene Öffnung 81 des Kanals 8 ein.

**[0031]** Fig. 4 zeigt schematisch eine erfindungsgemäße Beschichtungsvorrichtung zum Alitieren, wobei hier eine Aluminiumschmelze 54 als Spenderstoff verwendet wird. Die Gasströmung im Behälter ist wie bei den vorhergehenden Figuren durch die Pfeile gekennzeichnet. Der Aufbau ist ähnlich wie bei der in Fig. 3 gezeigten Ausführungsform, jedoch ist anstelle des Granulats die Aluminiumschmelze 54 zusammen mit einem Aktivator im Innenraum des Behälters 1 an seinem Boden 11 angeordnet. Die Aluminiumschmelze 54 und der Aktivator befinden sich in einem Spenderstoffbehälter 54a, der eine kreisförmige Umwandlung hat und unterhalb der Öffnung 81 des Kanals 8 angeordnet ist.

**[0032]** Durch eine pulsartige Beschickung der Beschichtungsvorrichtung mit Argon, die alle 10 Minuten während einer Dauer von ca. 10 Sekunden erfolgt, wobei ein Durchsatz von ca. 1000 l pro Stunde während der Beschickung bzw. des Einströmens erfolgt, wird das Treibgas zusammen mit dem Beschichtungsgas im Inneren des Kanals 8 nach oben in den oberen Bereich des Behälters 1 geleitet, wo sich das leichtere Treibgas vom schwereren Beschichtungsgas trennt. Im oberen Bereich des Behälters 1 strömt das Beschichtungsgas parallel zum Chargierahmen 62 radial von der Mitte des Behälters 1 nach außen zu seinen Seitenwänden 12 und fällt dort nach unten, vorbei an den Turbinenschaufeln 61. Am Behälterboden 11 trifft der Gasstrom auf die Aluminiumschmelze 54 mit dem Aktivator, wodurch er erneut Aluminium aufnimmt, das bei der nächsten Zirkulation an den Oberflächen der Turbinenschaufeln 61 abgelagert wird. Das Verfahren wird bei 1100°C bis ca. 1230°C durchgeführt, wobei auch hierdurch eine Umwälzung des Beschichtungsgases ein Schichtgradient und damit unterschiedliche Schichtdicken vermieden werden, ohne daß mechanisch bewegte Bauteile, Lager, Dichtungen u.ä. verwendet werden müssen.

**[0033]** Fig. 5 zeigt noch eine weitere bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Beschichtungsvorrichtung, die hier zum Alitieren verwendet wird. Auch hier befindet sich auf dem Behälterboden 11 eine Aluminiumschmelze 54 und ein Aktivator in einem Spenderstoffbehälter 54a, der im Zentrum auf dem Behälterboden 11 angeordnet ist. Im oberen Bereich des Behälters ist eine rotierbare Scheibe 30 angeordnet, die horizontal ausgerichtet und parallel zum Deckel 2 des Behälters 1 verläuft. Eine Welle 31 ist mit der Scheibe 30 fest verbunden und erstreckt sich senkrecht zu dieser in Richtung der Längsachse L des Behälters 1 durch eine Öffnung 32 in der Mitte des Behälterdeckels 2. Die Welle 31 hat einen großen Durchmesser und viel Spiel im Bereich der Öffnung 32, um auch bei großen Temperaturen eine Beschädigung bzw. einen Verschleiß im Bereich der Welle 31 bzw. der Öffnung 32 aufgrund von Wärmeausdehnung zu vermeiden.

**[0034]** Durch Verwendung der rotierenden Scheibe 30 als Mittel zur Umwälzung des Beschichtungsgases wird ein erhöhter Verschleiß bzw. eine Materialbeschädigung aufgrund der hohen Temperaturen im Reaktorraum vermieden, was einen Vorteil gegenüber der Verwendung z. B. eines Propellers darstellt. Bei einer Rotation der Scheibe haften die Gasteilchen an der Oberfläche der Scheibe 30 an und bewegen sich aufgrund der Zentrifugalkraft nach außen zum äußeren Rand der Scheibe 30. Durch die Oberflächenhaftung der Gasteilchen an der rotierenden Scheibe 30 und Reibung zwischen den Gasteilchen entsteht eine laminare Strömung, die vom Zentrum der Scheibe 30 radial nach außen gerichtet ist. Hierdurch wird eine vertikale Zirkulation des Beschichtungsgases in Behälter 1 angetrieben, wobei das Beschichtungsgas im Zentrum des Behälters vertikal nach oben steigt, an der rotierenden Scheibe 30 im oberen Bereich des Behälters nach außen strömt und an den Seitenwänden 12 des Behälters nach unten strömt, wobei es an den Turbinenschaufeln 61 entlang strömt und anschließend die am Boden befindliche Aluminiumschmelze passiert, um erneut in der Mitte des Behälters 1 aufzusteigen. Somit ergibt sich ein geschlossener Gaskreislauf im Behälter. In dem hier beschriebenen Beispiel sind die Füße der Turbinenschaufeln 61 durch Schaufelfußabdeckungen abgedeckt.

**[0035]** Die rotierende Scheibe 30 ist aus einer Nickel-Basis-Legierung gefertigt, sie kann jedoch auch aus Keramik gefertigt sein.

**[0036]** Die mechanische Gasumwälzung hat den Vorteil, daß kein zusätzliches Gas das Beschichtungsgas verdünnt, und somit die gesamte Beschichtungsaktivität den zu beschichtenden Bauteilen zur Verfügung steht. Durch die Ausführung mit einer sehr großen Welle 31 mit großem Spiel werden Beschädigungen im Bereich der Welle und der Durchführung durch den Deckel 2 vermieden. Durch die Ausführung mit einer rotierenden Scheibe wird auch bei großen Temperaturen der Verschleiß stark reduziert. Es kann jedoch anstatt einer rotierenden Scheibe 30 auch ein Propeller verwendet werden, der aus einem beständigen Material, wie z.B. Keramik, gefertigt ist.

**[0037]** Die in den Figuren nicht dargestellte Retorte, in der sich der Behälter 1 bzw. Reaktor befindet, ist mit

Gas beschickt, z.B. mit Ar oder H<sub>2</sub>. Dadurch wird auch der den Behälter 1 umgebende Raum sauerstofffrei gehalten. Der Innenraum des Behälters 1 und der Innenraum der Retorte befinden sich vorteilhafterweise auf gleichem oder annähernd gleichem Druckniveau, so daß bei einer mechanischen Umwälzeinrichtung ein großes Spiel der Welle 31 im Behälterdeckel 2 möglich ist, ohne daß die Qualität des Beschichtungsgases negativ beeinflusst wird. Der Reaktor bzw. Behälter 1 wird beim Beschichtungsvorgang in die Ofenretorte gestellt und eine bestimmte Zeit lang unter Argon oder H<sub>2</sub> geglüht.

[0038] Fig. 6 zeigt noch eine weitere erfindungsgemäße Beschichtungsvorrichtung, die zum Chromieren von Gehäuseteilen verwendet wird. Dabei ist der Behälter 1 mit dem Treibgasrohr 3, der Venturidüse 4 einschließlich der Düsenöffnung 41 und dem Kanal 8 mit der Verteilerblende 9 ähnlich im Behälter angeordnet, wie bei der in Fig. 2 gezeigten Ausführungsform der Erfindung. Am Boden 11 des Behälters 1 befindet sich ebenfalls ein Chromgranulat 51 mit einem Aktivator 71. Auf der Innenseite der Seitenwand 12 des zylinderförmigen Behälters 1 sind Auflagevorrichtungen 71 in verschiedenen Höhen des Innen- bzw. Nutzraums des Behälters 1 angeordnet. Darauf lagern jeweils zu beschichtende Gehäuseringe 72 (In 909, HDV Stufe 5).

[0039] Beim Umwälzen strömt das von oben zugeführte Treibgas Argon aus der Düsenöffnung 41 aus und steigt in dem Kanal 8 im Zentrum des Behälters 1 nach oben, und wird dort aufgrund seines geringeren Gewichts vom Beschichtungsgas getrennt. Das Beschichtungsgas strömt im oberen Bereich des Behälters radial nach außen und an der Seitenwand 12 des Behälters vertikal nach unten, wobei es die Gehäuseringe 72 passiert und am Boden des Behälters 1 auf das Chromgranulat 51 und den Aktivator trifft, um dann aufgrund der Wirkung der Venturidüse erneut in den Kanal 8 an seiner unteren Öffnung 81 einzutreten.

[0040] Mit der vorliegenden Erfindung können sowohl metallische Diffusionsschichten, Aufageschichten mit keiner bis geringer Eindiffusion und keramische CVD-Schichten aufgebracht werden. Beispielsweise kann Zirkon aus Zr(tmhg)<sub>4</sub> verdampft werden und in einen höher temperierten Reaktor an die zu beschichtenden Bauteile geleitet werden. Weiterhin kann Zr aus Zr(tmhg)<sub>4</sub> verdampft werden, mit Argon und O<sub>2</sub>-Dotierung in einem Reaktor an die Bauteile geleitet und als ZrO<sub>2</sub> abgeschieden werden. Es kann aber auch Y aus Y(tmhd)<sub>3</sub> verdampft werden und mit Argon und O<sub>2</sub>-Dotierung in einem Reaktor an die Bauteile geleitet und als Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abgeschieden werden. Der Vorteil dieser Verfahren ist, daß sie bei niedrigen Prozeßtemperaturen ablaufen. Daher ist insbesondere eine mechanische Gasumwälzung leichter zu bewerkstelligen, da keine besonderen Werkstoff-Konstruktionsanforderungen bestehen. Anorganische Verbindungen, wie z.B. TIBA in Form einer Flüssigkeit verdampfen bei ca. 80°C, wobei das entstehende Gas in den Reaktor strömt und

die zu beschichtenden Werkstücke beaufschlagt. Auch dabei ist eine Umwälzung, z.B. mit einer Scheibe, einem Propeller oder mit Treibgas möglich.

[0041] Durch die vorliegende Erfindung wird selbst bei hohen Temperaturen eine gleichmäßige Beschichtung erreicht und ein Schichtgradient auf dem beschichteten Bauteil bzw. Werkstück wird weitgehend vermieden.

[0042] Eine gleichmäßige Beschichtungsgaskonzentration wird gewährleistet, ohne daß eine zu starke Verdünnung auftritt und ohne daß aufwendige Konstruktionen, die zudem kostenintensiv und störanfällig sind, notwendig sind. Insbesondere der Einbau einer oder mehrerer Venturidüsen ist einfach und mit geringen Mitteln zu bewerkstelligen. Eine geringere Verdünnung des Beschichtungsgases wird durch Verwendung von inerten Treibgasen, z. B. Ar, He, Kr, Ne usw. erzielt. Es ist jedoch auch H<sub>2</sub> als Treibgas möglich, wenn die Bildung von HF oder HCl vom Beschichtungsprozeß her erwünscht ist.

[0043] Das erfindungsgemäße Gasphasenbeschichtungsverfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung bieten zu dem eine hohe Flexibilität, da bestehende Anlagen leicht nachrüstbar sind und Werkstoffe mit verschiedenen Geometrien beschichtet werden können, ohne daß eine spezielle Ausgestaltung der Vorrichtung oder eine aufwendige Anpassung der Vorrichtung notwendig ist. Selbst Hohlräume und Kanäle im Inneren von Turbinenschaufeln können so beschichtet werden, wobei ungleichmäßige Schichtdicken weitgehend vermieden werden.

#### Patentansprüche

1. Gasphasenbeschichtungsverfahren, bei dem ein oder mehrere zu beschichtende Werkstücke, ein Spenderstoff und ein Aktivator in einem Behälter angeordnet werden, wobei der Behälter geheizt wird und der Spenderstoff ein Beschichtungsgas bildet, das mit dem Werkstück in Kontakt gerät, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Beschichtungsgas während des Beschichtungsvorgangs zumindest zeitweise im Behälter umgewälzt wird.
2. Gasphasenbeschichtungsverfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Treibgas durch eine im Behälter angeordnete Venturidüse in den Behälter geleitet wird.
3. Gasphasenbeschichtungsverfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Beschichtungsgas mechanisch umgewälzt wird, vorzugsweise durch eine rotierende Scheibe und/oder einen Propeller.
4. Gasphasenbeschichtungsverfahren nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Treibgas ein inertes Treibgas, wie z. B. Ar, He, Kr, Ne ist, und/oder H<sub>2</sub> ist.

5. Gasphasenbeschichtungsverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß im Behälter mindestens eine Verteilerblende zur gezielten Verteilung des Beschichtungsgases angeordnet ist, vorzugsweise oberhalb und/oder unterhalb der zu beschichtenden Werkstücke. 5
6. Gasphasenbeschichtungsverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß mehrere zu beschichtende Werkstücke in verschiedenen vertikalen Ebenen des Behälters angeordnet werden. 10
7. Gasphasenbeschichtungsverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß im Behälter befindliches Treibgas im oberen Bereich des Behälters durch Gravitation vom Beschichtungsgas getrennt und aus dem Behälter abgeführt wird, während das Beschichtungsgas weiterhin im Behälter zirkuliert. 15 20
8. Gasphasenbeschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Venturidüse im unteren Bereich des Behälters derart angeordnet ist, daß das Beschichtungsgas und/oder das Treibgas vertikal zirkuliert. 25
9. Gasphasenbeschichtungsverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es bei einer Temperatur im Bereich von ca. 1000°C bis ca. 1300°C, vorzugsweise bei ca. 1220°C durchgeführt wird. 30
10. Gasphasenbeschichtungsverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Spenderstoff eine metallische Schmelze oder ein metallisches Granulat, insbesondere Chromgranulat ist. 35
11. Gasphasenbeschichtungsverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Aktivator ein vorzugsweise pulverförmiges Halogen, insbesondere  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ist. 40 45
12. Gasphasenbeschichtungsverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umwälzung in einem gepulsten Betrieb erfolgt, wobei in bestimmten zeitlichen Abständen wiederholt eine Umwälzung durchgeführt wird. 50
13. Gasphasenbeschichtungsverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine keramische Schicht auf das Werkstück aufgebracht wird, wobei als Spenderstoff vorzugsweise  $\text{Zr}(\text{tmhd})_4$  verwendet wird. 55
14. Vorrichtung zur Gasphasenbeschichtung von Werkstücken, **gekennzeichnet durch**
- einen Behälter (1) zur Aufnahme von mindestens einem zu beschichtenden Werkstück (61);
  - eine Einrichtung (11; 54a; 56) zum Bereitstellen eines Spenderstoffs (53; 54) und eines Aktivators im Behälter (1), wobei der Spenderstoff beim Beschichten ein Beschichtungsgas bildet;
  - eine Heizvorrichtung zum Heizen des Behälters (1); und
  - Mittel (4; 30) zur Umwälzung des Beschichtungsgases im Behälter, so daß beim Beschichten das Beschichtungsgas im Behälter (1) zirkuliert.
15. Vorrichtung nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mittel zur Umwälzung (4; 30) eine Venturidüse (4) umfassen, die an einem Ende eines von außen zugeführten Treibgasrohres (3) angeordnet ist.
16. Vorrichtung nach Anspruch 14 oder 15, weiterhin **gekennzeichnet durch** mindestens eine Verteilerblende (7b; 9), die im oberen Bereich des Behälters (1) parallel zur oberen Begrenzung des Behälters (1) angeordnet ist.
17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mittel zur Umwälzung des Beschichtungsgases einen Propeller und/oder eine rotierbare Scheibe (30) umfassen.
18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 17, weiterhin **gekennzeichnet durch** eine Haltevorrichtung (6; 71) mit mehreren Ebenen zur Aufnahme zu beschichtender Werkstücke (61) in unterschiedlichen Niveaus des Behälters (1).
19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mittel zur Umwälzung (4; 30) und/oder die Verteilerblende (7a; 7b; 9) derart angeordnet sind, daß das Beschichtungsgas in einem zentralen Bereich des Behälters (1) nach oben strömt und in einem Randbereich des Behälters (1) nach unten strömt, während es im Behälter (1) zirkuliert.
20. Gasphasenbeschichtungsverfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 13, bei dem ein oder mehrere zu beschichtende Werkstücke in einem Behälter angeordnet werden, der Behälter

geheizt wird und ein Spenderstoff ein Beschichtungsgas bildet, das mit dem Werkstück in Kontakt gerät, **gekennzeichnet durch** die Schritte

- Verdampfen von Zr aus  $Zr(tmhd)_4$  und/oder Y aus  $Y(tmhd)_3$  zur Bildung des Beschichtungsgases; und 5
- Leiten des Beschichtungsgases an die zu beschichtenden Werkstücke, wobei das Beschichtungsgas zumindest zeitweise im Behälter umgewälzt wird. 10

21. Gasphasenbeschichtungsverfahren nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Beschichtungsgas mit Argon und einer  $O_2$ -Dotierung in den Behälter geleitet wird. 15

20

25

30

35

40

45

50

55



Fig. 2

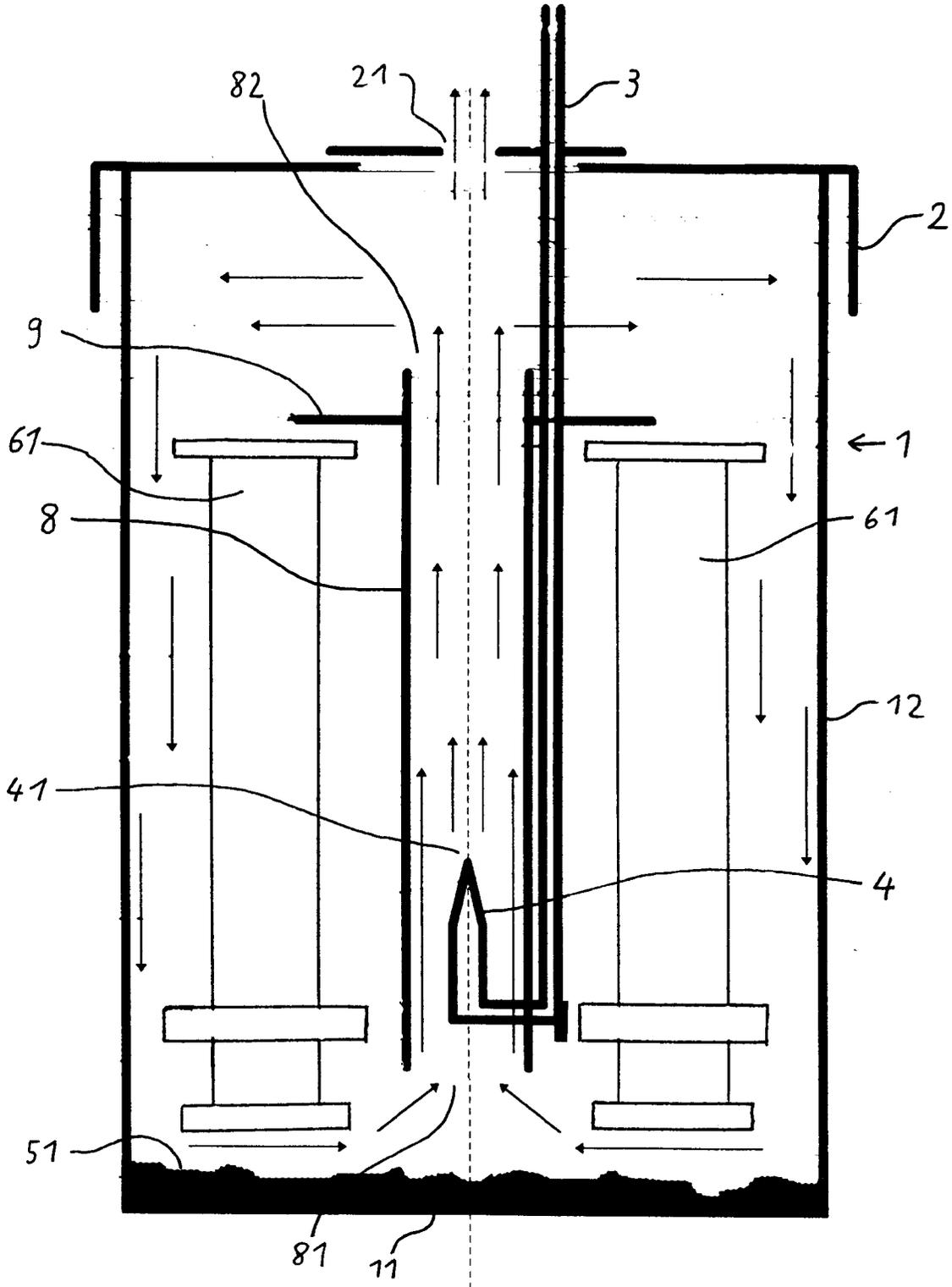


Fig. 3

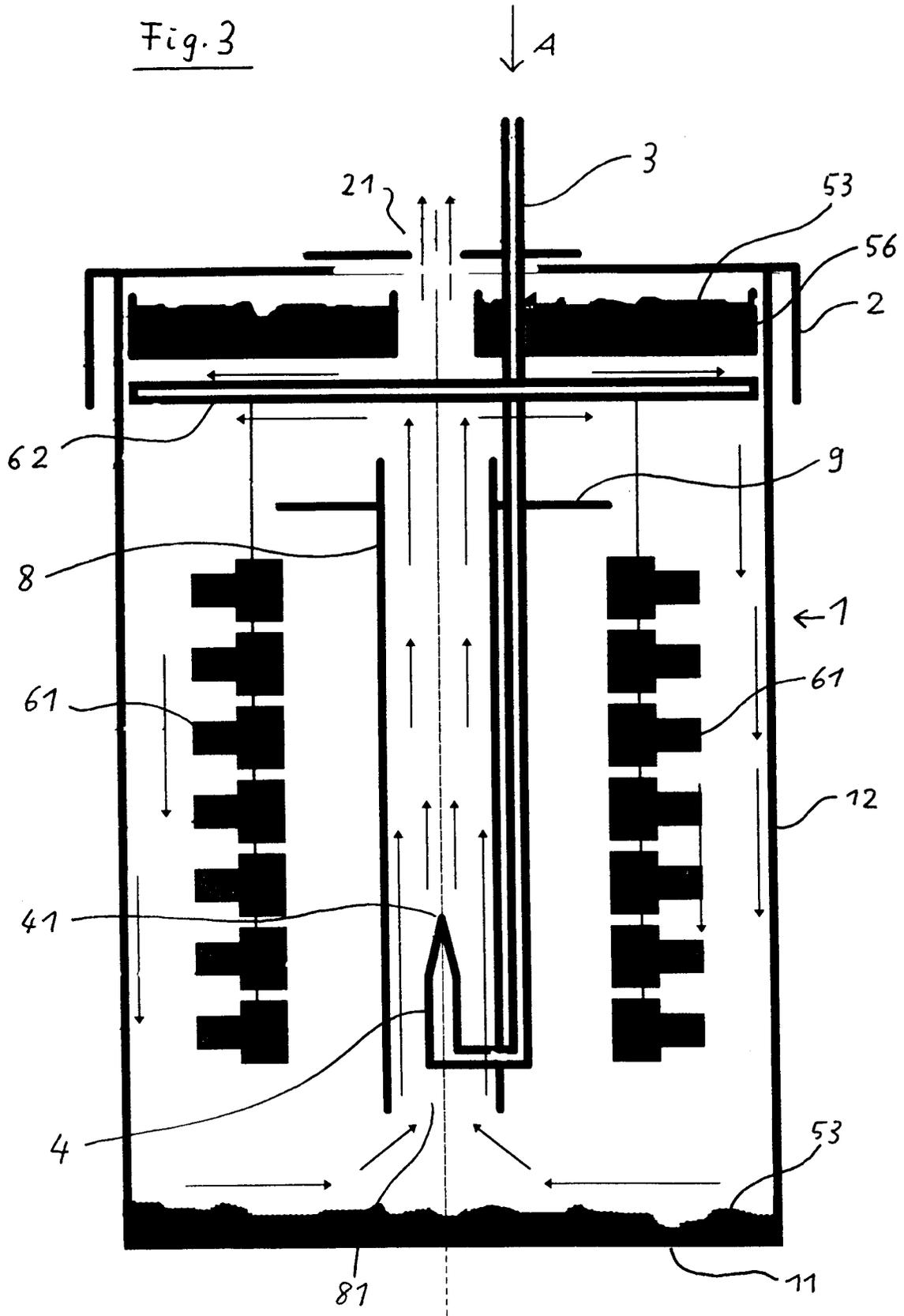


Fig. 4

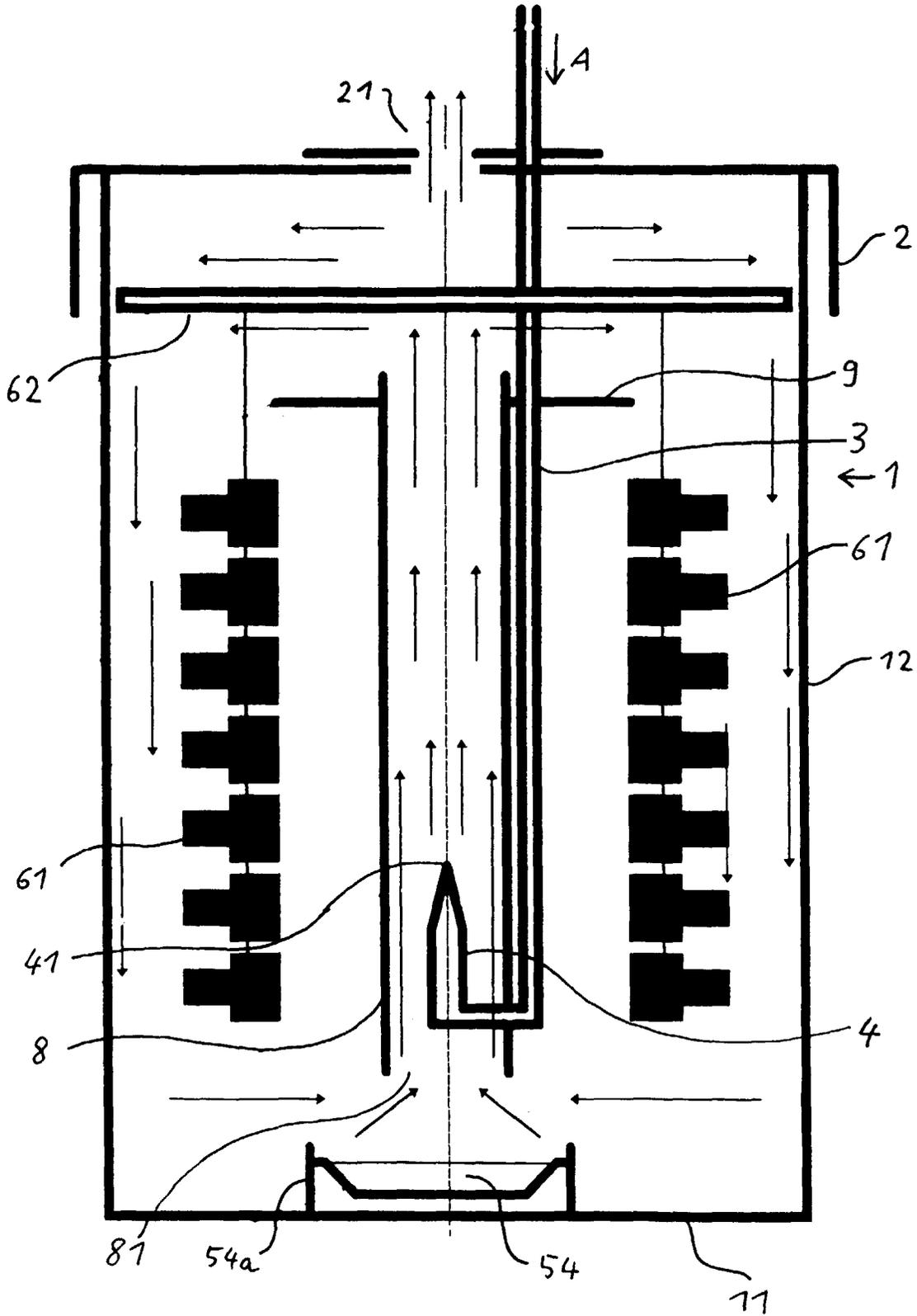


Fig. 5

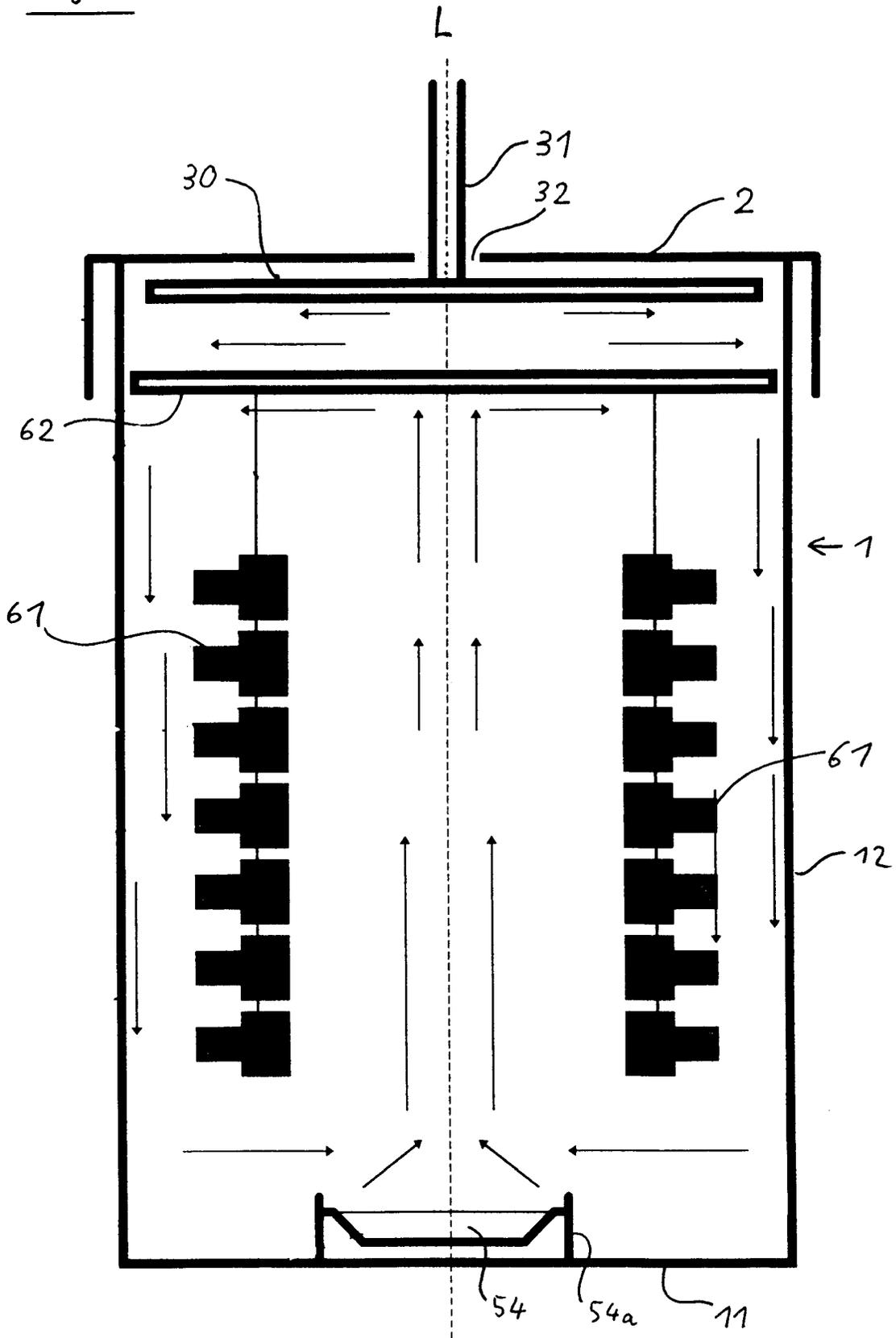
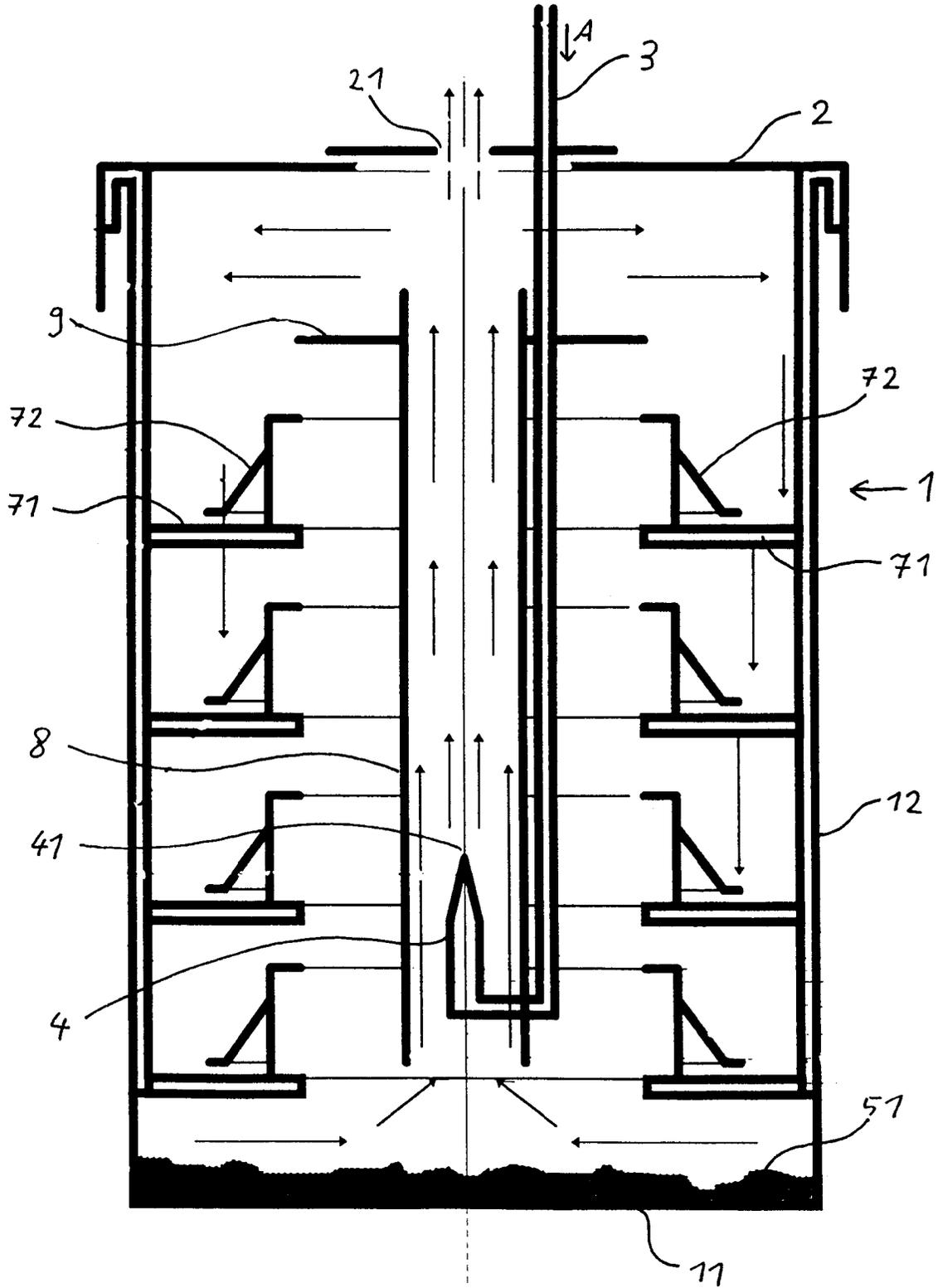


Fig. 6





Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 10 0905

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DE 12 65 530 B (LEE WILSON ENGINEERING COMPANY INC.)  * Spalte 3, Zeile 3 - Spalte 4, Zeile 61 * ---	1,3-5, 10,14, 16,17	C23C16/44 C23C10/06 C23C16/40
X	US 2 650 564 A (A.O.FINK) 1. September 1953 * Spalte 3, Zeile 50 - Zeile 70 * ---	1,3,9	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 381 (C-464), 12. Dezember 1987 & JP 62 149883 A (HITACHI CHEM CO LTD), 3. Juli 1987 * Zusammenfassung * ---	2,8,15, 19	
A	GARCIA G ET AL: "PREPARATION OF YSZ LAYERS BY MOCVD: INFLUENCE OF EXPERIMENTAL PARAMETERS ON THE MORPHOLOGY OF THE FILMS" JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, Bd. 156, Nr. 4, 1. Dezember 1995, Seiten 426-432, XP004000432 * Absatz 2 * -----	13,20,21	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>19. Mai 1999</b>	Prüfer <b>Ekhult, H</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 0905

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

19-05-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1265530    B		KEINE	
US 2650564    A	01-09-1953	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82